

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 33 189 A 1**

⑤ Int. Cl.7:  
**C 23 C 22/83**

⑦1 Aktenzeichen: 199 33 189.8  
②2 Anmeldetag: 15. 7. 1999  
④3 Offenlegungstag: 18. 1. 2001

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Brouwer, Jan-Willem, 47877 Willich, DE; Bastian,  
Marco, Dr., 40229 Düsseldorf, DE; Quellhorst, Heike,  
Dr., 40217 Düsseldorf, DE; Kühm, Peter, Dr., 40724  
Hilden, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤4 Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung oder Nachbehandlung von Metalloberflächen
- ⑤7 Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung oder Nachbehandlung von blanken oder phosphatierten Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen, wobei man die Metalloberflächen mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die 0,05 bis 10g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger enthält, vorzugsweise ausgewählt aus m-Nitrobenzolsulfonaten, N-Methylmorpholin-N-oxid und Hydroxylamin.

DE 199 33 189 A 1

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Korrosionsschutzbehandlung von Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen. Das Verfahren kann als eigenständige Korrosionsschutzbehandlung vor der Lackierung dienen und beispielsweise anstelle einer Eisenphosphatierung eingesetzt werden. Das Verfahren ist jedoch auch dazu geeignet, nicht schichtbildend oder schichtbildend phosphatierte Metalloberflächen nachzubehandeln. Insbesondere eignet es sich für eine korrosionsschützende Nachbehandlung von Bauteilen wie beispielsweise Automobilkarosserien, die aus vorphosphatiertem Material hergestellt wurden. Bei solchen Bauteilen ist die Phosphatschicht an Schnittkanten oder an Schleifstellen entfernt oder beschädigt. Solche Stellen weisen einen abgeschwächten Korrosionsschutz auf. Die erfindungsgemäße Nachbehandlung solcher Bauteile verstärkt zum einen die Korrosionsschutzwirkung der vorhandenen Phosphatschicht und bewirkt andererseits, daß Stellen mit entfernter oder geschädigter Phosphatschicht mit einer Korrosionsschutzschicht überzogen werden. Anschließend können die Bauteile lackiert werden.

Eine korrosionsschützende Behandlung oder Nachbehandlung blanker oder phosphatierter Metalloberflächen mit Lösungen komplexer Fluoride ist im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise lehrt die EP-B-713 540 eine wäßrige Behandlungslösung für Metalloberflächen, die als essentielle Komponenten enthalten: a) Fluorometallatanionen der Elemente Titan, Zirkon, Hafnium, Silicium, Aluminium und Bor, b) Kationen ausgewählter Metalle, beispielsweise Kupfer, c) Phosphor enthaltende anorganische Oxoanionen und/oder Phosphonationen und d) wasserlösliches oder wasserdispersierbares Polymer.

Die WO 97/02369 offenbart wäßrige Lösungen für die Behandlung von Aluminiumoberflächen, die a) Phosphationen, b) Titanionen oder Titanverbindungen, c) Fluoridionen oder fluorhaltige Verbindungen und d) einen Beschleuniger enthalten. Dabei ist anzunehmen, daß sich aus den Komponenten b) und c) Fluorokomplexe des Titans bilden. Als Beschleuniger sind Oxidationsmittel genannt, ausgewählt aus Nitrit, Nitrat, Wolframat, Molybdat, Permanganat und wasserlöslichen Organoperoxiden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung oder Nachbehandlung von blanken oder phosphatierten Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen, wobei man die Metalloberflächen mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die

- a) 0,05 bis 10 g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie
- b) einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus
  - 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
  - 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
  - 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,
  - 0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
  - 1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
  - 0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide
  - 0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin
  - 1 bis 500 mg/l Nitriten
  - 0,5 bis 5 g/l Chlorationen

enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann demnach in einer Ausführungsform als Korrosionsschutzverfahren für eine blanke Metalloberfläche eingesetzt werden, die anschließend unmittelbar oder ggf. nach einer längeren Transport- und/oder Lagerdauer lackiert wird. Hierdurch wird eine Alternative für die konventionelle nicht schichtbildende Eisenphosphatierung zur Verfügung gestellt, die verfahrenstechnisch ähnlich einfach ist und die gegenüber der Eisenphosphatierung Vorteile hinsichtlich Korrosionsschutz bietet. Andererseits ist das Verfahren zur Nachbehandlung nicht schichtbildend und insbesondere schichtbildend phosphatierter Metalloberflächen geeignet. Es stellt damit eine Alternative zu den noch weit verbreiteten Nachbehandlungsverfahren mit Chrom(VI)-haltigen Lösungen dar. Gegenüber der bekannten Nachbehandlung phosphatierter Metalloberflächen mit Lösungen von Hexafluorotitanaten oder Hexafluorozirkonaten führt die erfindungsgemäße Nachbehandlung zu einem verbesserten Korrosionsschutz. Insbesondere ist das Verfahren zur Nachbehandlung von Bauteilen wie beispielsweise Automobilkarosserien geeignet, die aus vorphosphatiertem Material hergestellt wurden. Hierbei werden Stellen, die keine oder eine geschädigte Phosphatschicht tragen, ausreichend korrosionsgeschützt, um anschließend lackiert werden zu können.

Eine Nachbehandlung einer Zinkphosphatschicht mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ermöglicht es, zur Zinkphosphatierung Lösungen einzusetzen, die wenig oder kein Nickel enthalten. Derartige Phosphatiersysteme zeigen auf bestimmten Materialien im Vergleich zu nickelhaltigen Phosphatiersystemen Nachteile hinsichtlich Lackhaftung und Korrosionsschutz. Diese Nachteile werden durch eine Nachbehandlung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgeglichen. Daher ist es möglich, ein nickelfreies oder nickelarmes Phosphatierverfahren in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Nachbehandlungsverfahren einzusetzen. Man kann hierdurch die Vorteile des nickelfreien Zinkphosphatierverfahrens hinsichtlich Abwasserbehandlung und Schlammentsorgung nutzen, ohne Nachteile eines nickelfreien Verfahrens in Kauf nehmen zu müssen.

Dabei werden vorzugsweise Lösungen eingesetzt, die komplexe Fluoride von Titan und/oder Zirkon enthalten. Wenn das Verfahren für eine Bandbehandlung als "No-Rinse-Verfahren" eingesetzt wird, sind Gehalte an komplexen Fluoriden im Bereich von 1000 bis 10 000 mg/l vorzuziehen. Bei einer länger dauernden Behandlung von Bauteilen, die anschließend gespült werden, sind Gehalte an komplexen Fluoriden im Bereich von 100 bis 1000, insbesondere 150 bis 500 mg/l bevorzugt.

Phosphatierungsbeschleuniger der Gruppe b) sind als Komponenten einer schichtbildenden Phosphatierung, insbesondere einer Zinkphosphatierung bekannt. Sie haben die Eigenschaft, die Ausbildung einer erwünschten feinkristallinen

geschlossenen Phosphatschicht zu unterstützen. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können als Komponente b) insbesondere eingesetzt werden: 50 bis 1000 mg/l m-Nitrobenzolsulfonationen, 1 bis 10 g/l organische N-Oxide, vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid oder 0,5 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,8 bis 5 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form. Das heißt, daß Hydroxylamin als solches, als Salz, insbesondere als Sulfat oder Phosphat, oder in Form einer Hydroxylamin-ableitenden Verbindung eingesetzt werden kann. Vorzugsweise wird Hydroxylamin als solches oder als Sulfat eingesetzt. Je nach pH-Wert der Behandlungslösung stellt sich das Säure-Base-Gleichgewicht zwischen freiem Hydroxylamin und Hydroxylammoniumionen ein.

Die durch die erfindungsgemäße Behandlung erzielte Korrosionsschutzwirkung kann noch gesteigert werden, wenn die Lösung 0,1 bis 50 mg/l, vorzugsweise 1 bis 10 mg/l Kupferionen enthält. Diese können beispielsweise in Form des Nitrats, Sulfats oder Acetats in die Lösung eingebracht werden.

Eine zusätzliche Verwendung von 0,2 bis 2 g/l Phosphationen kann weitere Vorteile bieten. Beispielsweise hat ein derartiger Zusatz den Effekt, daß beim Behandeln eisenhaltiger Oberflächen in Lösung gehende Eisen(III)-Ionen als Eisenphosphat ausgefällt werden und hierdurch die weitere Behandlung nicht stören.

Insbesondere bei der Behandlung eisen- oder aluminiumhaltiger Oberflächen kann eine zusätzliche Verwendung von 50 bis 2000 mg/l, vorzugsweise 100 bis 1000 mg/l Fluoridionen aufgrund ihrer komplexierenden Wirkung für die genannten Metalle Vorteile bieten.

Die Behandlungslösung kann weitere Metallionen enthalten, insbesondere solche, die als Komponenten von Zinkphosphatierungen oder von Nachspüllösungen nach der Zinkphosphatierung bekannt sind. Bevorzugte Metallionen sind: Zn(II), Mn(II), Ce(III), Ca(II), Ni(II), Ag(I) und Pd(II). Ihre Konzentrationen betragen vorzugsweise jeweils 0,3 bis 3 g/l.

Vorzugsweise stellt man den pH-Wert der Behandlungslösung für das erfindungsgemäße Verfahren auf einen Bereich von 2 bis 5, insbesondere von 3,5 bis 5 ein. Erforderlichenfalls kann der pH-Wert durch Verwendung der freien Säuren der Komponenten a) auf den erwünschten Bereich abgesenkt, bei zu sauren Lösungen auf den erwünschten Bereich durch Zusatz von Alkalimetallhydroxid, Alkalimetallcarbonat oder von Ammoniak angehoben werden.

Man verwendet vorzugsweise eine Behandlungslösung, die eine Temperatur im Bereich von 30 bis 95°C, insbesondere im Bereich von 40 bis 85°C aufweist. Die Behandlungsdauer, also die Zeitspanne zwischen dem ersten Kontakt der Oberfläche mit der Behandlungslösung und dem Beginn des Eintrocknens oder Abspülens dieser Behandlungslösung hängt vom Anwendungsverfahren ab. Bei einer No-Rinse-Bandbehandlung, bei der die Behandlungslösung durch Aufwalzen, durch Besprühen oder Tauchen mit anschließendem Abquetschen mit der Bandoberfläche in Kontakt gebracht wird, liegt die Behandlungsdauer vorzugsweise im Bereich zwischen 2 und 10 Sekunden. Anschließend wird die Behandlungslösung ohne Abspülen in einem Trockenofen eingetrocknet. Für die Teilebehandlung bringt man die Behandlungslösung vorzugsweise für eine Zeitdauer zwischen 1 und 5 Minuten mit der Metalloberfläche in Kontakt. Hierzu kann man entweder die Metalloberfläche mit der Behandlungslösung besprühen oder die zu behandelnden Teile in die Behandlungslösung eintauchen. Anschließend wird in der Regel mit Wasser, vorzugsweise mit vollentsalztem Wasser nachgespült.

In einer speziellen Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur korrosionsschützenden Nachbehandlung von Bauteilen, die aus vorphosphatiertem Material ausgewählt aus Stahl, verzinktem Stahl oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen hergestellt wurden, wobei man die Bauteile mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die

- a) 0,05 bis 10 g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie
- b) einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus
  - 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,
  - 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
  - 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,
  - 0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,
  - 1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
  - 0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide
  - 0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin
  - 1 bis 500 mg/l Nitritionen
  - 0,5 bis 5 g/l Chlorationen

enthält.

Für bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens gelten die vorstehenden Erläuterungen, wobei dieses Verfahren ein Beispiel für eine Teilebehandlung darstellt. Diese Ausführungsform trägt der Entwicklung Rechnung, daß beispielsweise zum Bau von Fahrzeugen und von Haushaltsgeräten immer mehr vorphosphatiertes Material eingesetzt wird. Dieses wird in Bandform an den Hersteller der Bauteile geliefert. Dieser schneidet das Band in Stücke, die umgeformt und zu den erwünschten Bauteilen zusammengefügt werden, beispielsweise durch Schweißen oder Bördeln. Während in der Automobilindustrie Karosserien aus vorphosphatiertem Material nochmals phosphatiert werden, werden Haushaltsgeräte aus vorphosphatiertem Material nach dem Zusammenbau allenfalls gereinigt, jedoch nicht mehr phosphatiert. Auch in der Automobilindustrie könnte man auf eine aufwendige Phosphatieranlage verzichten, wenn die aus vorphosphatiertem Material zusammengesetzten Karosserien vor der Lackierung allenfalls eine Reinigung sowie eine einstufige Nachbehandlung benötigen, um den erforderlichen Korrosionsschutz zu erzielen. Bisher war dies nicht möglich, da an Schnittkanten oder an Schleifstellen keine oder eine geschädigte Phosphatschicht vorhanden ist. An diesen Stellen ist die Korrosionsschutzwirkung zumindest dann unzureichend, wenn die Karosserie nicht aus verzinktem Stahl gefertigt ist. Das erfindungsgemäße Verfahren hat in dieser Ausführungsform den Vorteil, daß die Korrosionsschutzwirkung der vorhandenen Phosphatschicht verstärkt wird und daß an den Stellen, an denen die Phosphatschicht fehlt oder geschädigt ist, eine ausreichende Korrosionsschutzschicht erzeugt wird.

## Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde zur Korrosionsschutzbehandlung blanker, gereinigter Metallbleche eingesetzt, die nach dieser Behandlung lackiert und einem Korrosionstest unterzogen wurden. Als Substrate wurden kaltgewalzter Stahl (CRS) und elektrolytisch verzinkter Stahl (EG) verwendet.

Dabei wurde folgender Verfahrensgang eingesetzt:

1. Reinigung mit Ridoline® 1250 i, einem alkalischen, silicat- und phosphatfreiem Reiniger (Ansatz: 2%, 60°C, 5 Minuten)
2. Spülen mit vollentsalztem Wasser
3. Korrosionsschutzbehandlung laut Tabelle 1. Der pH-Wert der Behandlungslösung wurde mit Natriumcarbonat auf 4,2 eingestellt.
4. Spülen mit vollentsalztem Wasser
5. Trocknen: Abblasen mit Preßluft, Lagern im Trockenschrank bei 55°C
6. Lackieren mit dem bleifreien kathodischen Elektrotauchlack Cathogard CG 310 (BASF)

Die Bleche wurden einem Wechselklimatest nach VDA 621-415 über 10 Runden ausgesetzt. Als Ergebnis ist in Tabelle 1 die Lackunterwanderung am Ritz (halbe Ritzbreite) in mm eingetragen. Weiterhin wurde ein Steinschlagtest nach VDA 621-427 durchgeführt. Die Lackhaftung ist in Tabelle 1 als K-Wert wiedergegeben (1: bester Wert, 10: schlechtester Wert). Zum Vergleich wurden Bleche geprüft, die mit einer herkömmlichen Eisenphosphatierung (Duridine® 7760, Henkel KGaA) behandelt wurden.

Tabelle 1: Behandlungsparameter und Korrosionsergebnisse

Beisp. Nr	H <sub>2</sub> MF <sub>6</sub> <sup>1)</sup> M =, ppm	Cu (ppm)	Beschleuni- ger <sup>2)</sup> , ppm	Sub- strat	Zeit (Minuten)	Tempe- ratur °C	Lackunterwan- derung (U/2, mm)	K-Wert
Vergl. 1 <sup>3)</sup>				CRS			> 10	10
Vergl. 2	Zr, 100	0	ohne	CRS	4	55	4,8	9
Beispiel 1	Zr, 100	0	HAS, 2000	CRS	4	55	3,5	9
Beispiel 2	Zr, 100	0	HAS, 4000	CRS	4	55	2,9	9
Vergl. 3	Zr, 100	1	ohne	CRS	4	55	4,4	10
Beispiel 3	Zr, 100	1	HAS, 2000	CRS	4	55	3,6	8
Beispiel 4	Zr, 100	1	HAS, 4000	CRS	4	55	2,3	7
Vergl. 4	Zr, 100	5	ohne	CRS	4	55	3,7	9
Beispiel 5	Zr, 100	5	HAS, 2000	CRS	4	55	2,7	8
Beispiel 6	Zr, 100	5	HAS, 4000	CRS	4	55	2,4	7
Vergl. 5	Zr, 100	10	ohne	CRS	4	55	4	10
Beispiel 7	Zr, 100	10	HAS, 500	CRS	4	55	3,9	9
Beispiel 8	Zr, 100	10	HAS, 2000	CRS	4	55	2,9	8
Beispiel 9	Zr, 100	10	HAS, 4000	CRS	4	55	2,4	7
Vergl. 6 <sup>3)</sup>				EG			3,0	8

Vergl. 7	Zr, 100	0	ohne	EG	4	55	3,0	8
Beispiel 10	Zr, 100	0	HAS, 500	EG	4	55	2,6	7
Beispiel 11	Zr, 100	0	HAS, 2000	EG	4	55	2,5	7
Beispiel 12	Zr, 100	0	HAS, 4000	EG	4	55	2,4	8
Vergl. 8	Ti, 292	0	ohne	CRS	1,5	55	6,3	10
Vergl. 9	Ti, 292	5	ohne	CRS	1,5	55	5,7	10
Beispiel 13	Ti, 292	5	HAS, 500	CRS	1,5	55	5,0	10
Beispiel 14	Ti, 292	5	Ludigol, 400	CRS	1,5	55	3,2	9
Beispiel 15	Ti, 292	5	MOON, 1370	CRS	1,5	55	3,5	10
Beispiel 16	Ti, 292	5	HAS, 2000	CRS	1,5	55	5,0	10
Vergl. 10	Ti, 292	0	ohne	EG	1,5	55	3,4	7
Vergl. 11	Ti, 292	5	ohne	EG	1,5	55	3,1	7
Beispiel 17	Ti, 292	0	HAS, 2000	EG	1,5	55	2,9	7
Beispiel 18	Ti, 292	5	HAS, 2000	EG	1,5	55	2,6	7
Beispiel 19	Ti, 292	5	Ludigol, 400	EG	1,5	55	2,9	7

1) M = Ti oder Zr, Gehalt der Behandlungslösung an Ti oder Zr in ppm

2) HAS = Hydroxylammoniumsulfat, Ludigol = m-Nitrobenzolsulfonat, MOON = N-Methylmorpholin-N-oxid

3) Vergl. 1, Vergl. 6: Standardbehandlung mit einer Eisenphosphatierung (Duridine<sup>R</sup> 7760, Henkel KGaA)

Weitere Versuche bei einer Behandlungsdauer von 4 Minuten und Temperaturen der Behandlungslösung von 40°C, 55°C und 65°C zeigten, daß die Lackunterwanderung um so geringer wird, je höher die Temperatur der Behandlungslösung war. Beim K-Wert zeigte sich kein Einfluß.

Versuche bei einer Behandlungstemperatur von 55°C und Behandlungszeiten von 0,5, 2, 4 und 5 Minuten ergaben, daß die Lackunterwanderung mit steigender Behandlungsdauer abnimmt. Auch hierbei war kein Einfluß auf den K-Wert zu



erkennen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Bleche aus kaltgewalztem Stahl (CRS) in einem technisch üblichen Verfahrensgang gereinigt, aktiviert, mit einer nickelfreien Zinkphosphatierlösung phosphatiert, nachpassiviert und wie vorstehend angegeben kathodisch Elektrotauchlackiert. Die Bleche wurden den gleichen Korrosionstests unterzogen wie vorstehend angegeben.

Die Phosphatierung erfolgte im Tauchen für eine Zeitdauer von 4 Minuten mit einer Phosphatierlösung einer Temperatur von 40°C und folgender Zusammensetzung:

Zn: 1,3 g/l

Mn: 0,8 g/l

H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>: 13,8 g/l,

SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>: 0,7 g/l

Hydroxylamin: 1,1 g/l,

freie Säure 1,1 Punkte (titriert bis pH 3,6)

Gesamtsäure: 24,0 Punkte (titriert bis pH 8,2)

Die Nachspülung erfolgte mit Behandlungslösungen unterschiedlicher Temperatur durch Eintauchen für eine Zeitdauer von 4 Minuten. Weitere Versuche zeigten, daß bei einer Behandlungsdauer zwischen 1 und 3 Minuten sogar bessere Werte erzielt werden als bei 4 Minuten.

Die Nachbehandlung erfolgte mit Lösungen, die eine solche Menge an Hexafluorozirkonat enthielten, daß die Zr-Konzentration 100 ppm betrug. Beschleunigergehalte (Hydroxylamin) und Kupfergehalte sind in Tabelle 2 angegeben. Tabelle 2 enthält auch die Ergebnisse der Korrosionsprüfungen.

Tabelle 2

Nachpassivierung nach Phosphatierung

Beispiel Nr.	Hydroxylammoniumsulfat (ppm)	Cu (ppm)	Temperatur ° C	Lackunterwanderung (U/2, mm)	K-Wert
Vergl. 12	ohne	0	55	1,7	7
Beispiel 20	500	0	55	1,0	6
Beispiel 21	500	50	55	0,9	5
Beispiel 22	500	0	70	0,9	5
Beispiel 23	500	50	70	0,8	5

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung oder Nachbehandlung von blanken oder phosphatierten Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen, wobei man die Metalloberflächen mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die

a) 0,05 bis 10 g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie

b) einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,

0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoesäuren,

0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,

1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,

0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide

0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin

1 bis 500 mg/l Nitriten

0,5 bis 5 g/l Chlorationen

enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Komponente b) 0,05 bis 1 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Komponente b) 1 bis 10 g/l organische N-Oxide, vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Komponente b) 0,5 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,8 bis 5 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich 0,1 bis 50 mg/l, vorzugsweise 1 bis 10 mg/l Kupferionen enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich 0,2 bis 2 g/l Phosphationen enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich 50 bis 2000 mg/l, vorzugsweise 100 bis 1000 mg/l Fluoridionen enthält.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich Metallkationen ausgewählt aus Zn(II), Mn(II), Ce(III), Ni(II), Ag(I) und Pd(II) enthält.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 5,5, vorzugsweise im Bereich von 3,5 bis 5 aufweist.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eine Temperatur im Bereich von 30 bis 95°C, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 85°C aufweist.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberfläche für eine Zeitdauer im Bereich von 2 bis 10 Sekunden für die Anwendung als No-Rinse-Bandbehandlung oder von 1 bis 5 Minuten für die Anwendung zur Teilebehandlung in Kontakt bringt.

12. Verfahren zur korrosionsschützenden Nachbehandlung von Bauteilen, die aus vorphosphatiertem Material ausgewählt aus Stahl, verzinktem Stahl oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen hergestellt wurden, wobei man die Bauteile mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die

a) 0,05 bis 10 g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie

b) einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,

0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,

0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,

1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,

0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide

0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin

1 bis 500 mg/l, Nitriten

0,5 bis 5 g/l Chlorationen

enthält.



P.B.5818 - Patentlaan 2  
2280 HV Rijswijk (ZH)  
☎ +31 70 340 2040  
TX 31651 epo nl  
FAX +31 70 340 3016

**Europäisches  
Patentamt**

Zweigstelle  
in Den Haag  
Recherchen-  
abteilung

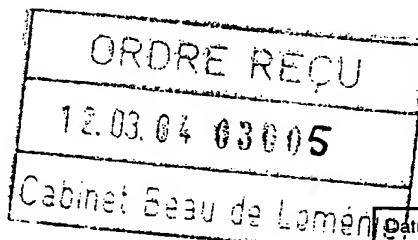
**European  
Patent Office**

Branch at  
The Hague  
Search  
division

**Office européen  
des brevets**

Département à  
La Haye  
Division de la  
recherche

Hubert, Philippe  
Cabinet Beau de Loménie  
158, avenue de l'Université  
75340 Paris Cédex 07  
FRANCE



Datum/Date  
11.03.04

Zeichen/Ref./Réf. 3J126580/143/JH	Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°. 03293300.4-2119-
Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire Nippon Paint Co., Ltd.	

## COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

The following specifications given by the applicant have been approved by the Search Division:

☒ abstract

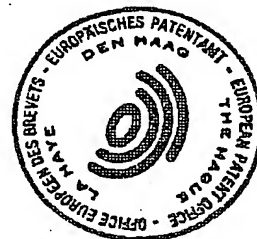
☒ title

☐ The abstract was modified by the Search Division and the definitive text is attached to this communication.

The following figure will be published together with the abstract: NONE

## REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.



THIS PAGE BLANK (USPTO)



DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	WO 01 86016 A (SAKO RYOUSUKE ;UENO KEIICHI (JP); YAMAMOTO MAYUMI (JP); HENKEL COR) 15 November 2001 (2001-11-15) * page 6, line 7,8; claims 1,4,5,13; example 11; tables 1,2 * * page 10, line 1,2 * ---	1-5	C23C22/34
X	WO 01 12876 A (MIZUNO KENSUKE ;KAWAKAMI KATSUYUKI (JP); KINOSHITA YASUHIRO (JP);) 22 February 2001 (2001-02-22) * page 4, line 23-36; claims 1,6,13 * * page 10, line 20 * ---	1-5	
X	EP 0 949 353 A (NIHON PARKERIZING) 13 October 1999 (1999-10-13) * claims 1,8; table 1 * ---	1,2,4,5	
X	WO 99 14399 A (BRENT INT PLC ;AFFINITO JOHN C (US)) 25 March 1999 (1999-03-25) * page 6, line 7-23; claims 1,5,8,17,19 * ---	1,2,4	
D,X	EP 1 130 131 A (NIPPON PAINT CO LTD) 5 September 2001 (2001-09-05) * table 1, examples 12,13 and table 2, examples 25,29 * page 3, line 11-23; claims 1,7 * * page 4, line 49-53 * & JP 2001 316845 A (NIIPON PAINT) 16 November 2001 (2001-11-16) ---	1,2,4	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7) C23C
X	EP 1 130 132 A (NIPPON PAINT CO LTD) 5 September 2001 (2001-09-05) * claims 1,5; tables 1,2 * ---	1,2,4	
X	EP 1 130 133 A (NIPPON PAINT CO LTD) 5 September 2001 (2001-09-05) * claim 1; tables 1,2 * ---	1,2,4	
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 4 March 2004	Examiner Torfs, F
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	WO 98 16324 A (BETZDEARBORN INC) 23 April 1998 (1998-04-23) * claims 1,2,6-9; examples 4,5 *	1,2,4	
X	EP 0 153 973 A (NIHON PARKERIZING) 11 September 1985 (1985-09-11) * page 4, paragraph 2; claims 1-6 *	1,2	
A	WO 95 21277 A (HENKEL CORP ;AOYAMA MASAYUKI (JP); OGINO TAKAO (US)) 10 August 1995 (1995-08-10) * claims 1,7-9 *	1-5	
A	DE 199 33 189 A (HENKEL KGAA) 18 January 2001 (2001-01-18) * claims 1,5 *	1,3-5	
The present search report has been drawn up for all claims			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 4 March 2004	Examiner Torfs, F
<div>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</div> <div><div>X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document</div><div>T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons &amp; : member of the same patent family, corresponding document</div></div>			

THIS PAGE BLANK (USPTO)



# ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.

EP 03 29 3300

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

04-03-2004

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0186016	A	15-11-2001	JP	2002302208 A	18-10-2002
			AU	6154401 A	20-11-2001
			CA	2408675 A1	15-11-2001
			JP	2002030460 A	31-01-2002
			TW	506996 B	21-10-2002
			WO	0186016 A2	15-11-2001
			US	2003209293 A1	13-11-2003
WO 0112876	A	22-02-2001	JP	2001049453 A	20-02-2001
			CA	2383485 A1	22-02-2001
			EP	1230422 A1	14-08-2002
			WO	0112876 A1	22-02-2001
EP 0949353	A	13-10-1999	JP	11106945 A	20-04-1999
			CA	2273907 A1	15-04-1999
			EP	0949353 A1	13-10-1999
			US	6180177 B1	30-01-2001
			CN	1246896 T	08-03-2000
			WO	9918256 A1	15-04-1999
			TW	408194 B	11-10-2000
WO 9914399	A	25-03-1999	AT	217363 T	15-05-2002
			AU	724978 B2	05-10-2000
			AU	9316798 A	05-04-1999
			BR	9812235 A	18-07-2000
			CA	2304240 A1	25-03-1999
			CN	1270641 T	18-10-2000
			DK	1017880 T3	26-08-2002
			EP	1017880 A1	12-07-2000
			ES	2175778 T3	16-11-2002
			HU	0003824 A2	28-03-2001
			JP	2001516810 T	02-10-2001
			NZ	503269 A	30-03-2001
			PL	339409 A1	18-12-2000
			TR	200000687 T2	21-11-2000
			WO	9914399 A1	25-03-1999
			US	6203854 B1	20-03-2001
EP 1130131	A	05-09-2001	JP	2001316845 A	16-11-2001
			EP	1130131 A2	05-09-2001
			US	2001042491 A1	22-11-2001
EP 1130132	A	05-09-2001	JP	2001240979 A	04-09-2001
			CN	1332213 A	23-01-2002
			EP	1130132 A2	05-09-2001
			US	2001037748 A1	08-11-2001

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.

EP 03 29 3300

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

04-03-2004

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1130133	A	05-09-2001	JP	2001240977 A	04-09-2001
			EP	1130133 A2	05-09-2001
			US	2001054455 A1	27-12-2001
WO 9816324	A	23-04-1998	US	5693371 A	02-12-1997
			AT	231417 T	15-02-2003
			CA	2251374 A1	23-04-1998
			DE	69718657 D1	27-02-2003
			DE	69718657 T2	09-10-2003
			EP	0932453 A1	04-08-1999
			ES	2191191 T3	01-09-2003
			WO	9816324 A1	23-04-1998
			US	5801217 A	01-09-1998
EP 0153973	A	11-09-1985	JP	1299315 C	31-01-1986
			JP	59064781 A	12-04-1984
			JP	60022067 B	30-05-1985
			DE	3408573 A1	12-09-1985
			EP	0153973 A1	11-09-1985
WO 9521277	A	10-08-1995	JP	7216268 A	15-08-1995
			BR	9506685 A	18-11-1997
			CA	2182395 A1	10-08-1995
			EP	0742849 A1	20-11-1996
			WO	9521277 A1	10-08-1995
			US	5846342 A	08-12-1998
DE 19933189	A	18-01-2001	DE	19933189 A1	18-01-2001
			AU	6562100 A	05-02-2001
			WO	0106035 A1	25-01-2001
			EP	1208247 A1	29-05-2002
			JP	2003505590 T	12-02-2003

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**